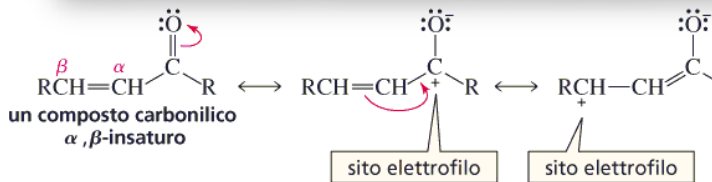
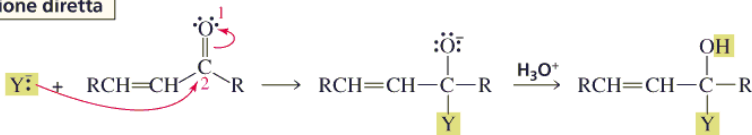


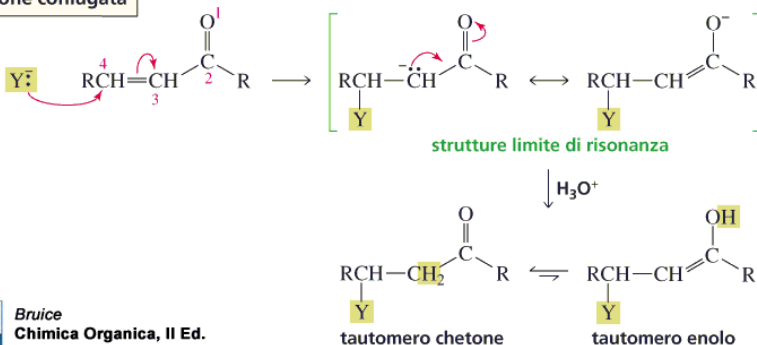
Le reazioni con nucleofili dei composti carbonilici α,β -insaturi: aldeidi e chetoni



addizione diretta



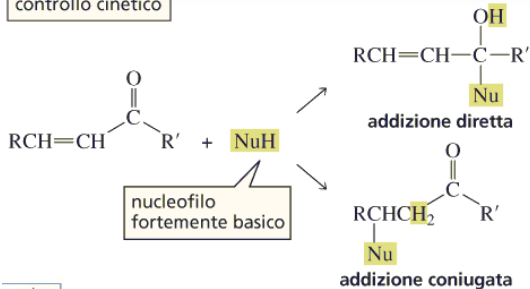
addizione coniugata



I composti carbonilici α,β -insaturi presentano due siti elettrofili: il carbonio carbonilico e il carbonio in beta. Possono reagire con nucleofili per dare due tipi di addotti: **gli addotti 1,2** (addizione diretta) e **gli addotti 1,4** (addizione coniugata in beta).

Il controllo cinetico e termodinamico nell'addizione dei nucleofili ad aldeidi e chetoni α,β -insaturi

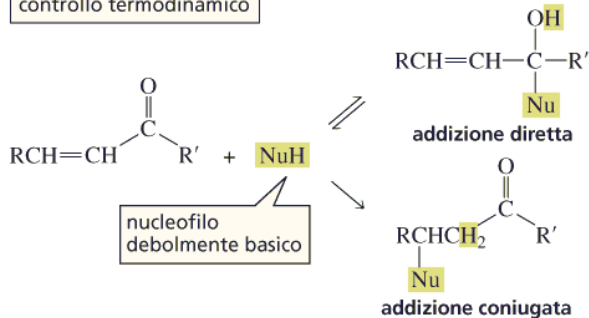
controllo cinetico



I due processi possono essere sotto controllo cinetico e termodinamico. Quale prodotto prevale dipende da tre fattori:

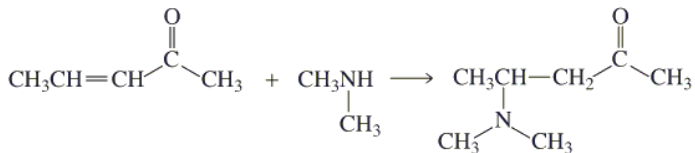
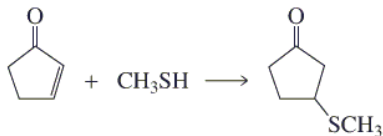
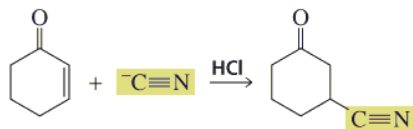
- 1) Il tipo di nucleofilo (base forte o debole);
- 2) Struttura del composto carbonilico (aldeide, chetone, sostituenti);
- 3) Condizioni di reazione

controllo termodinamico



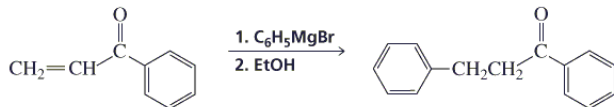
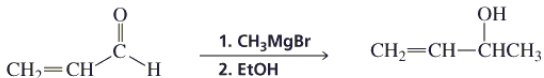
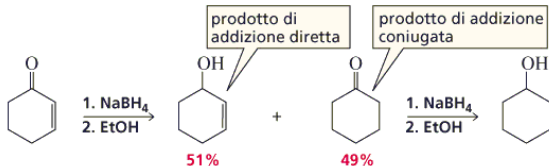
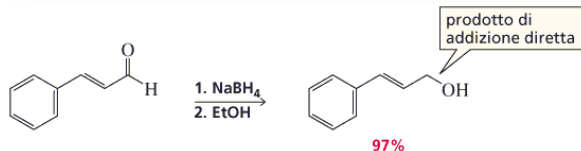
- 1) Nucleofili fortemente basici danno reazioni irreversibili (CONTROLLO CINETICO)
- 2) Nucleofili debolmente basici danno reazioni reversibili per cui prevale il prodotto più stabile (CONTROLLO TERMODINAMICO)

Il controllo termodinamico (con basi deboli) porta al prodotto di addizione coniugata



Il prodotto di addizione coniugata è termodinamicamente più stabile perché mantiene il gruppo carbonilico

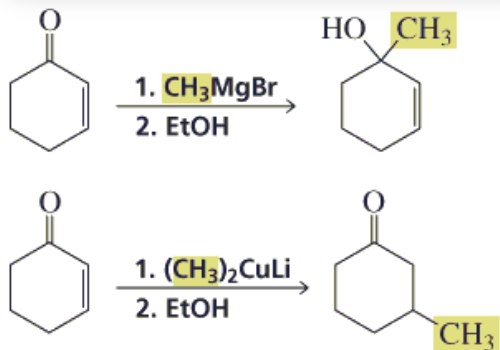
Il controllo cinetico (con basi forti) porta al prodotto che si forma più velocemente: il ruolo del carbonile



La reattività del carbonile, determinata da fattori elettronici e sterici, orienta il decorso della reazione sotto controllo cinetico

- 1) Le aldeidi danno principalmente addizione diretta 1,2;
- 2) I chetoni danno principalmente prodotti coniugati o miscele;
- 3) I chetoni ingombrati o con gruppi donatori per risonanza al carbonile danno prodotti coniugati 1,4;
- 4) I chetoni con gruppi ingombranti in beta danno prodotti di addizione diretta

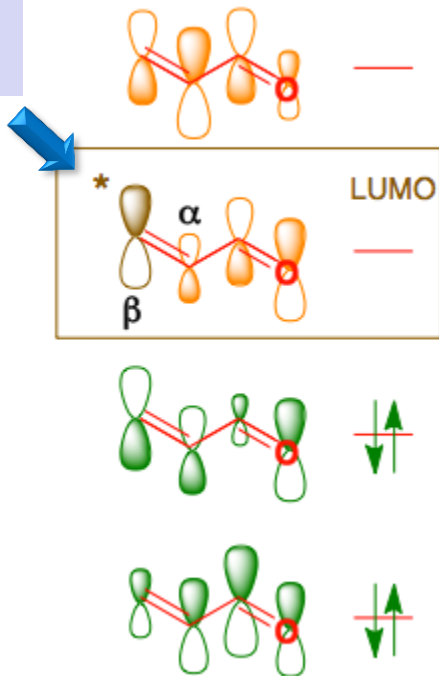
Le addizioni coniugate dei reattivi organometallici: i derivati del rame -litio dialchilcuprati (litiodimetilrame)



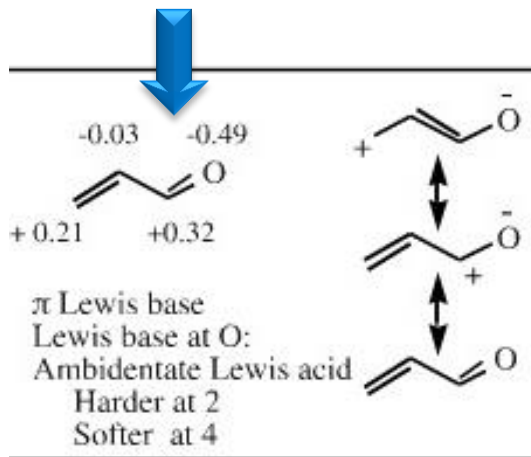
I reattivi di Grignard di norma danno addizioni dirette 1,2, salvo il caso di gruppi carbonilici poco reattivi. I litio alchili, es. il metillitio, danno quasi esclusivamente addizioni 1,2 dirette. **I derivati del rame, es. litio dimetilrame (reagenti di Gilman) danno esclusivamente addizioni coniugate.**

La reattività dei carbonili α,β -insaturi si spiega anche con la teoria HARD/SOFT degli elettrofili e nucleofili

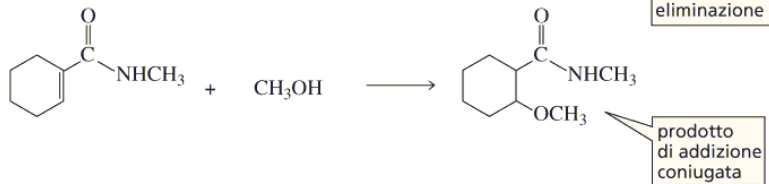
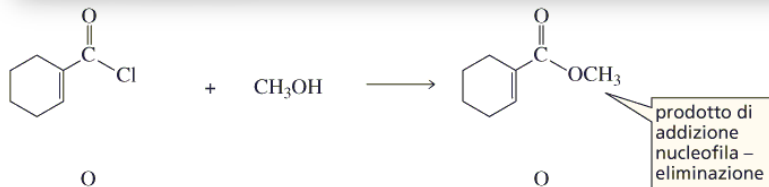
Coefficiente maggiore (sito soft)



Maggiore densità di carica positiva (sito hard)

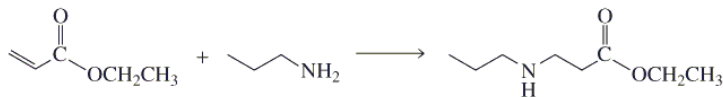
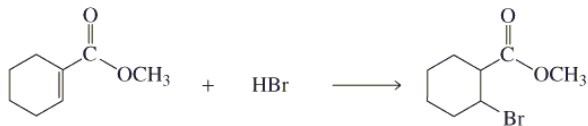


Le addizioni di nucleofili a derivati degli acidi carbossilici α,β -insaturi



Alogenuri acilici (reattivi) danno sostituzione nucleofila acilica, mentre solo esteri ed ammidi (meno reattivi) danno addizione 1,4 coniugata.

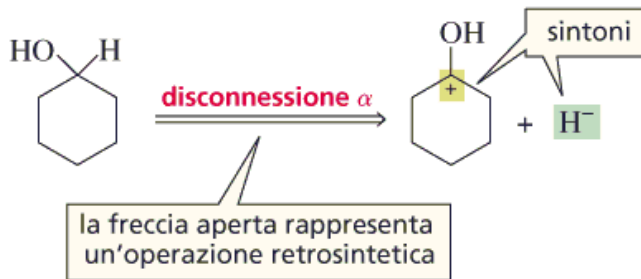
Nota: l'addizione diretta 1,2 è seguita da eliminazione (sostituzione)



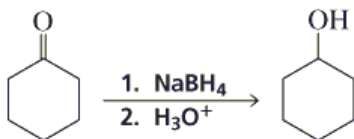
Verifica

- Quali sono i siti elettrofili dei composti carbonilici α,β -insaturi ? Quali tipi di prodotti si generano per attacco nucleofilo ?
- I processi di addizione a composti carbonilici α,β -insaturi possono essere sotto controllo cinetico o termodinamico: quali fattori determinano il tipo di controllo ?
- Quali prodotti si formano con nucleofili debolmente basici ? E con quelli fortemente basici ? Qual è il prodotto termodinamicamente più stabile ? Perché?
- Quali prodotti prevalgono con i reattivi di Grignard ? E con i litio alchili ? E il litio dimetil rame (reagente di Gilman)? Come si spiega la reattività dei composti carbonilici α,β -insaturi in base alla teoria hard-soft ?
- Quali prodotti si possono generare per addizione nucleofila ai derivati α,β -insaturi degli acidi carbossilici ? Agli alogenuri acilici?

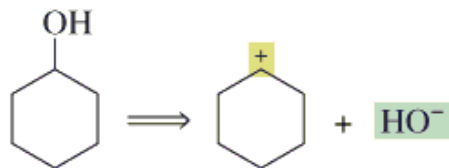
analisi retrosintetica



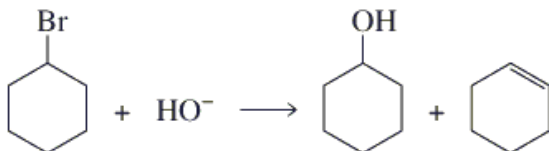
sintesi



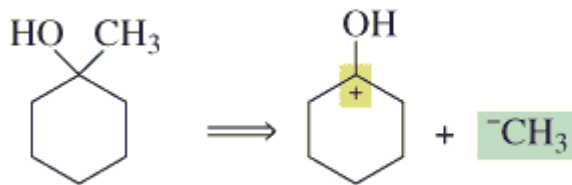
analisi retrosintetica



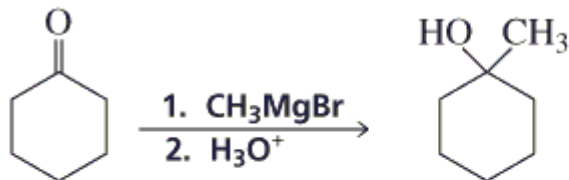
sintesi

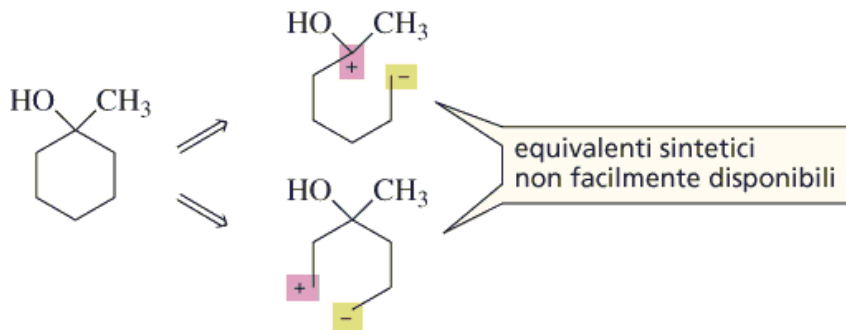


analisi retrosintetica



sintesi





Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES

